



毛花猕猴桃根中的一个新三萜

黄初升 李干孙 范会钦

(广西师范大学化学系)

张壮鑫* 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所)

A NEW TRITERPEN FROM ROOTS OF ACTINIDIA ERIANTHA

Huang Chusheng, Li Gansun, Fan Huiqin

(Guangxi Teachers University)

Zhang Zhuangxin and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

关键词 毛花猕猴桃; 三萜; $2\alpha, 3\alpha, 24$ -三-羟基-12-烯-28-乌索酸; 毛花猕猴桃酸A

Key words *Actinidia eriantha*; Triterpen; $2\alpha, 3\alpha, 24$ - trihydroxyurs-12-en-28-oic acid; Erantic acid A

毛花猕猴桃 (*Actinidia eriantha* Benth.) 系猕猴桃属落叶藤本植物。我国民间用其根治疗胃癌、鼻咽癌、乳癌等多种疾病^[2]。有关毛花猕猴桃根的化学成分研究 尚未见报道。我们从广西龙胜县城附近采集到毛花猕猴桃根, 首次进行了化学成分的研究, 已从中分离得到多种单体成分, 经光谱测定和化学反应确定了其中的五个结构, 它们是 β -谷甾醇, 熊果酸, 胡萝卜甙, $2\alpha, 3\alpha, 24$ -三-羟基-12-烯-28-乌索酸 (AE5) 和一个新的三萜酸: 毛花猕猴桃酸A。其它单体的结构将另文发表。

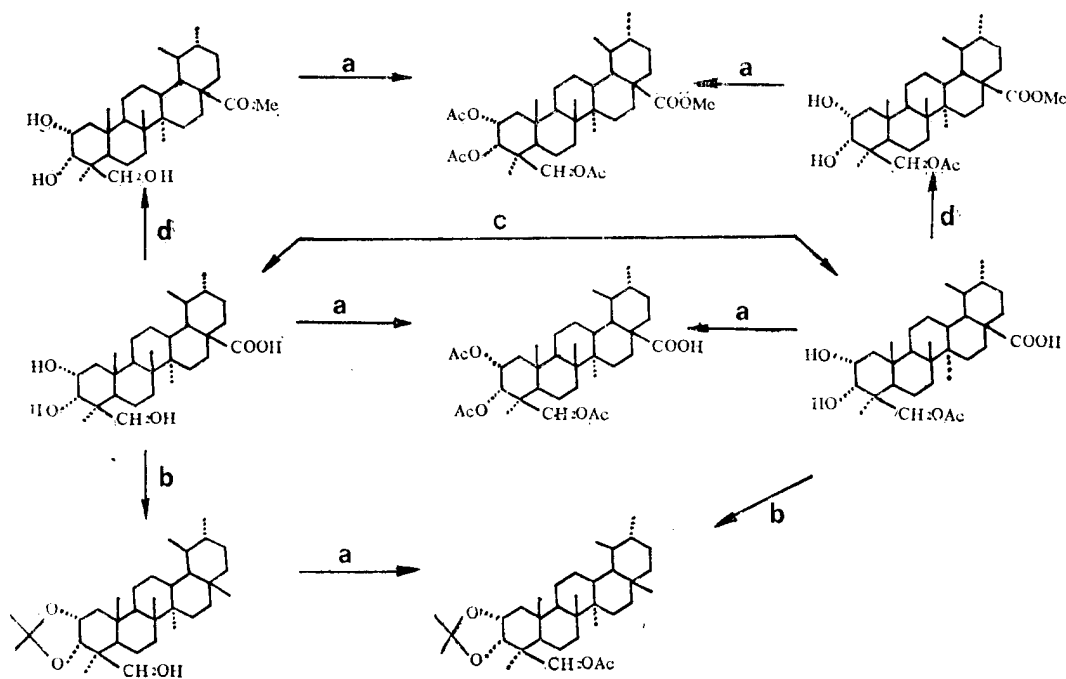
结果和讨论

将毛花猕猴桃根粉末用工业酒精提取, 减压浓缩至干, 乙醇提取物分别用乙酸乙酯

和甲醇抽提, 乙酸乙酯部分经硅胶柱层析得到 β -谷甾醇, 熊果酸, 胡萝卜甾和AE3, 甲醇部分经硅胶柱层析和制备薄层层析得到AE5。

AE3和AE5的Lieberman反应显紫色, 说明它们是三萜化合物^[1]。AE3和AE5的质谱基峰在 m/e 248、203, 这是仅有一个羟基而无其它取代基在D/E环上的乌索烯酸(urs-12-ene)型和齐墩果烯酸(olean-12-ene)型五环三萜RDA裂解的特征碎片离子^[4]。

AE5的质谱给出的分子离子峰 M^+ 488, 根据元素分析得分子式 $C_{30}H_{48}O_5$ (Calc. for $C_{30}H_{48}O_5 \cdot H_2O$: C 71.15, H 9.88; Found: C 71.13, H 9.88, %); AE5的 ^{13}C NMR (δ 139.1, C-13; 125.4, C-12) 和 1H NMR (δ 2.13, d, $J=12Hz$, 18-H) 为乌索烯酸型化合物, 区别于齐墩果烯酸型化合物的特征^[8, 9], 故AE5为乌索烯酸型结构的化合物。C-17的化学位移为47.9, 显然与C-17连接的C-28是羧基。AE5常法乙酰化得4, 它的氢谱 (δ 1.96, 2.08, 2.13, 各3H, s) 显示三个乙酰基, 说明AE5有三个羟基, 此外 δ 5.32 (br.s, 1H) 是碳3 α -羟基乙酰化后同碳质子的特征信号^[7], δ 4.22和4.02两个双峰 ($J=12Hz$) 是C-4上竖立乙酰亚甲酯基的特征^[3, 5], 所以化合物AE5存在3位 α 羟基和24位羟基。AE5在室温下, 与对-甲-苯磺酸、丙酮处理得化合物5, 证明2位上存在与3位 α 羟基同侧的取代基, 这与AE5的氢谱中 δ 3.57 (1H, br.s, 3 β -H), δ 3.75 (1H, br.d, $J=12Hz$, 2 β -H), δ 3.21, 3.59 (各1H, d, $J=12Hz$, 24-H₂) 显示2 α , 3 α , 24-三羟基相吻合。AE5在碳酸钾、丙酮、碘甲烷中进行回流反应得化合物7, 7常法乙酰化得化合物9, 7和9的光谱分别与文献^[6]中的化合物2 α , 3 α , 24-三-羟基-12-烯-28-乌索酸甲酯和2 α , 3 α , 24-三-乙酰基-12-烯-28-

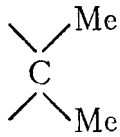
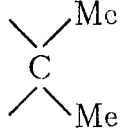


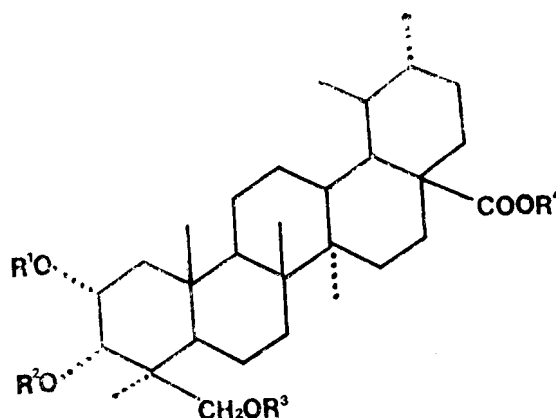
a: C_5H_5N , $(CH_3CO_2)_2O$;
c: 7% KOH-MeOH;

b: TsOH, CH_3COCH_3 ;
d: K_2CO_3 , CH_3COCH_3 , CH_3I .

乌索酸甲酯的光谱一致, 由此确定AE5的结构为 $2\alpha, 3\alpha, 24$ -三-羟基-12-烯-28-乌索酸, 此化合物的甲酯曾由Jinsaku S.从*Rhododendron japonicum*分离得到^[6], 而作为游离酸还是从植物中首次获得。

AE3的质谱给出分子离子峰 M^+530 , 从元素分析得分子式 $C_{32}H_{50}O_6$, (Calc. for $C_{32}H_{50}O_6 \cdot H_2O$; C 70.07, H 9.48; Found, C 70.46; H 9.39, %)。它的IR在1740, 1243的强吸收峰示分子中有酯基存在, 1H NMR在2.01 (s, 3H)的信号表明该酯基为乙酸酯, 4.21和3.92的两个二重峰 ($J=12Hz$) 提示酯基联结于24位。比较化合物AE3与AE5的氢谱和碳谱, 二者差别仅在24位的取代基不同而已, AE3皂化得到AE5, AE3和AE5常法乙酰化都得到化合物4, 其它相互关联的化学反应如图所示, 故确定AE3的结构为 $2\alpha, 3\alpha$ -二-羟基-24-乙酰基-12-烯-28-乌索酸, AE3系一新化合物。

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
AE5	H	H	H	H
AE3	H	H	Ac	H
4	Ac	Ac	Ac	H
5		H	H	
6		Ac	H	
7	H	H	H	Me
8	H	H	Ac	Me
9	Ac	Ac	Ac	Me



参 考 文 献

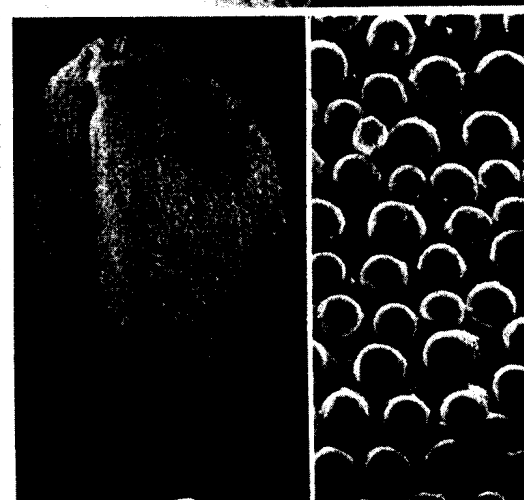
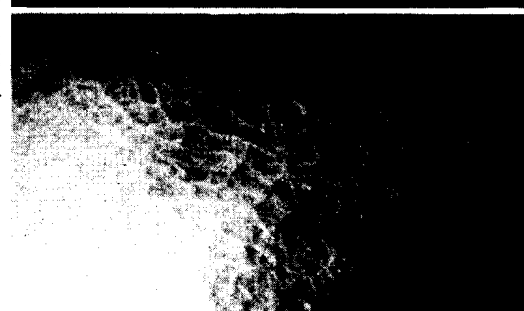
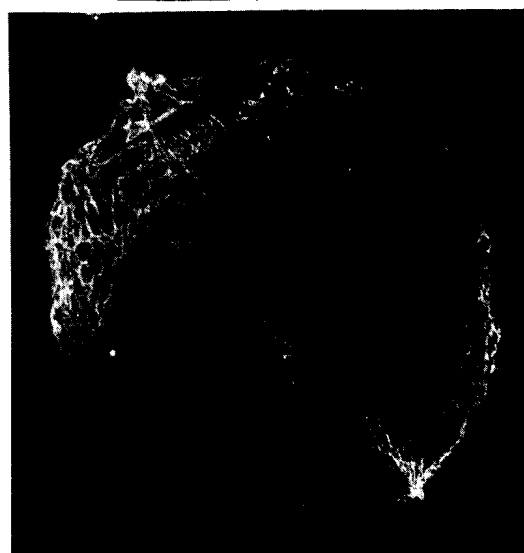
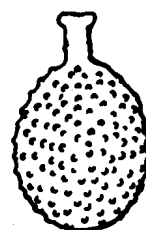
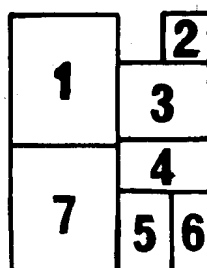
- [1] 中国科学院上海药物研究所编著, 1983: 中草药有效成分提取与分离, 第300页, 上海科学技术出版社。
- [2] 江苏新医学院编, 1977: 中药大辞典, 上册, 第440—441页, 上海人民出版社。
- [3] Bombardelli E., A. Bonati, C. Mustich, 1974: *Phytochemistry*, 13: 2559.
- [4] Budzikewicz, H., C. Djerassi and D. H. Williams, 1964: *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectroscopy*, Vol. 11, p. 122, Holden-Day, San Francisco.
- [5] Gandemer, A., J. Polonky and E. Wenker, 1964: *Bull. Soc. Fr.* 407.
- [6] Jinsaku. S. and K. Toyo, 1983: *Phytochemistry*, 22:2547—2552.
- [7] Mukherjee, K. S., M. K. Bhatlachary and D. K. Ghosh, 1982: *Phytochemistry*, 21:2416—2417.
- [8] Seo, S. and K. Tori, 1975: *Tetrahedron Letters*, (1): 7—10
- [9] Stanley, R. J., L. A. John, C. M. Treror, S. Hector and I.W. Richard, 1983: *Aust. J. Chem.* 36 2537—2547.

张渝华：十字花科一新属——泡果芥属

Zhang Yuhua: *Hilliella*, A New Genus of Cruciferae

图版 I

Plate I



1—6. 堇叶泡果芥 (熊耀国, 6729, HZU) 1. 植株全形; 2. 子房, 示小泡状突起 ($\times 34$); 3. 短角果, 示表面无中脉 ($\times 27$); 4. 果瓣放大, 示小泡状突起在干时的皱缩状态 ($\times 53$); 5. 种子 ($\times 50$); 6. 种子放大, 示小瘤状突起; 7. 药用岩芥 (Th. W. J. Gadella et al., PE) 植株外形。 (除1、2、7 外均为扫描电镜放大)

